Ueber das Pterokarpin, einen Inhaltsstoff des roten Sandelholzes

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN-WOLFGANG GOETHE UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Karl Fay
aus Frankfurt a. M.

1936

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. H. Dieterle.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters!

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a/Main unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Dieterle ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Dieterle, für die Uebertragung der Arbeit, für die wertvollen Ratschläge und für das wohlwollende Entgegenkommen, das er meiner Arbeit stets zu Teil werden ließ, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. H. Leonhardt, der meiner Arbeit stets das größte Interesse entgegenbrachte und mir manche Anregung gab, möchte ich herzlichst danken.

Theoretischer Teil*)

Das rote Sandelholz stammt von der Papillionacee Pterocarpus santalinus, einem in Ostindien wachsenden Baum. Obwohl die Inhaltsstoffe des Holzes seit über hundert Jahren Gegenstand der chemischen Forschung sind, ergibt sich aus der zur Verfügung stehenden Literatur aus früherer Zeit kein klares Bild über die Inhaltsstoffe des Holzes. Dies mag wohl hauptsächlich daran liegen, daß auch andere Pterocarpusarten ein dem Sandelholz ähnliches Holz liefern, das für dieses angesehen wurde und zur Bearbeitung kam. Besonders große Ähnlichkeit zeigen das afrikanische Rotholz (Barwood), das von Baphia nitida stammt und das Holz des auf den Philippinen heimischen Pterocarpus Vidalianus, das auch Narraholz genannt wird.

In früherer Zeit wurden hauptsächlich die Farbstoffe bearbeitet. Dies ist leicht erklärlich, da das Holz schon seit dem 16. Jahrhundert in Europa bekannt ist und schon früh zu Färbereizwecken verwandt wurde. Weit weniger Interesse als die Farbstoffe fanden die farblosen Bestandteile des Holzes bei den damaligen Bearbeitern. Von einer ungefärbten, aus dem Holz isolierten Verbindung berichtet zuerst Weidel[1]). Er nannte diesen Stoff Santal. Jedoch scheint er keinen einheitlichen Körper in Händen gehabt zu haben. Spätere Untersuchungen[2])[3]) ergaben, daß im Sandelholz, abgesehen von den Farbstoffen, zwei farblose Bestandteile vorhanden sind, die man Pterokarpin und Homopterokarpin nannte. Erwähnung verdient noch der Umstand, daß in der Folge auch im Narraholz Pterokarpin und

---

*) Die vorliegende Arbeit wurde von der Notgenmeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Gewährung von Geldmitteln unterstützt, wofür an dieser Stelle gedankt werden soll.

1) Weidel, Ztschr. Chemie, 6, 83 (1870).

2) Cazeneuve, Bull. Soc. Chim. France 23, 97 Ber. 7, 1798 (1874).

3) Cazeneuve und Hugounenq, Ann. chim. phys. 6, 17, 124 (1889).

Homopterokarpin gefunden wurden[4]), und daß bei der Behandlung des von Anderson[5]) aus dem afrikanischen Rotholz isolierten Baphiin mit wässrigen Alkalien das Baphiniton erhalten wurde, von dem später Hugh Ryan und R. Fitzgerald[6]) beweisen konnten, daß es mit dem Homopterokarpin identisch ist.

In neuerer Zeit wurden die Bestandteile des roten Sandelholzes von O'Neill und Perkin[7]) untersucht, ohne daß etwas Wesentliches über die Konstitution, insbesondere über die der ungefärbten Bestandteile, hätte ausgesagt werden können.

H. Dieterle[8])[9]) nahm dann mit seinen Mitarbeitern aufs Neue die Bearbeitung der gefärbten und nicht gefärbten Bestandteile des roten Sandelholzes auf.

Die erste Arbeit, die sich eingehender mit Konstitutionsfragen des Pterokarpins und vor allem des Homopterokarpins beschäftigt, ist die von H. Dieterle und H. Leonhardt[9]). Hinsichtlich des Homopterokarpins wurden diese Untersuchungen fortgesetzt von H. Leonhardt u. E. Oechler[10])[11]), die eine Teilformel für das Homopterokarpin aufstellten, der ein Anthracenskelett zugrunde liegt. In jüngster Zeit befaßte sich H. Raudnitz[12]) mit den farblosen Bestandteilen des Holzes. Er isolierte aus dem Holz eine dritte farblose Verbindung, die er Santal nannte, und teilte ihr die Formel $C_{13}H_{10}O_5$ zu. Den Schmelzpunkt fand er bei 218°. Dieser Körper ist nicht identisch mit dem seinerzeit von Weidel[1]) gefundenen Santal.

Während über das Homopterokarpin eingehendere Untersuchungen vorlagen, war über das Pterokarpin verhältnismäßig

---

[4]) Brooks, The Philippine Journ. of Science 5 Sect. A. 439—52 (1910). Chem. Ztbl. 1911, II, 649.
[5]) Anderson, Journ. of Chem. Soc. London 562 (1876).
[6]) Hugh Ryan und R. Fitzgerald, Proceed. Roy. Irish Academie 30. Sect. B, 106—108; Chem. Ztbl. 1913, II, 2048.
[7]) O'Neill und Perkin, Journ. of Chem. Soc. London 113, 125 (1918). — Chem. Ztbl. 1919, I, 551.
[8]) H. Dieterle und W. Stegemann, Arch. Pharm. 1926, 1 ff.
[9]) H. Dieterle und H. Leonhardt, Arch. Pharm. 1929, 81—116.
[10]) H. Leonhardt und E. Oechler, Arch. Pharm. 1935, 448—452.
[11]) E. Oechler, Diss. 1934, Frankfurt a/M.
[12]) H. Raudnitz und G. Perlmann, Ber. 68, 1862—66 (1935).

wenig bekannt geworden. Daher war es die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, diese Verbindung einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Aus diesem Grunde seien die über das Pterokarpin bisher erhaltenen Ergebnisse kurz aufgeführt.

Dem Pterokarpin wurde die Formel $C_{14}H_{12}O_4$ zugesprochen. Es stellt eine in Alkalien unlösliche Substanz dar, die sich nach den bisherigen Kenntnissen nicht mit den üblichen Ketonreagenzien, wie Hydroxylamin und Phenylhydrazin, kondensieren ließ und sich bei Acylierungsversuchen passiv verhielt. Der Schmelzpunkt wurde bei 162,5°—163°, die spezifische Drehung zu $[\alpha]_D^{24} = 220{,}1°$ gefunden. Pterokarpin ließ sich wie das Homopterokarpin auf dem Wege der katalytischen Reduktion in das um zwei Wasserstoffatome reichere, dem Dihydrohomopterokarpin entsprechende Dihydropterokarpin umwandeln, das, aus verdünntem Alkohol umgelöst, in farblosen, sich an der Luft verfärbenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°—142° erhalten wurde. Dieses Produkt war leicht in Alkalilaugen löslich. Ferner ergab sich, daß Pterokarpin eine Methoxylgruppe enthält. Auf das Pterokarpin wirkt Brom ein, jedoch ließ sich ein einheitliches Produkt bisher noch nicht fassen.

In der vorliegenden Arbeit konnte zunächst das seinerzeit angewandte Verfahren zur Gewinnung des Pterokarpins und des Homopterokarpins vereinfacht und die Ausbeute verbessert werden.

Während früher[9]) das nach der Ätherextraktion aus dem mit Kalk präparierten Sandelholz erhaltene Gemisch von Pterokarpin und Homopterokarpin sofort der fraktionierten Kristallisation aus Chloroform-Alkohol unterworfen wurde, wird nunmehr vor der Weiterverarbeitung eine Behandlung mit kaltem Petroläther eingeschaltet. In diesem Lösungsmittel sind die beiden Verbindungen nur sehr wenig löslich, während die bei der weiteren Reinigung störenden öligen Anteile in Lösung gehen und dadurch entfernt werden. Weiterhin hat es sich als zweckmäßig erwiesen, bei der an die Extraktion mit Petroläther sich anschließenden fraktionierten Kristallisation die Mischung aus Chloroform und Al-

kohol durch Tetrachlorkohlenstoff zu ersetzen, weil bei Verwendung dieses Lösungsmittels eine leichtere und raschere Trennung des Pterokarpins vom Homopterokarpin und auch eine bessere Ausbeute zu erzielen ist.

Neben diesem im praktischen Teil näher beschriebenen Verfahren lassen sich Pterokarpin und Homopterokarpin noch auf einem anderen Wege aus dem Holz gewinnen. Die Methode besteht darin, daß das Sandelholz, ohne vorher den Farbstoff in das Kalziumsalz überzuführen, im Soxhlet mit Äther extrahiert wird. Hierbei scheidet sich aus der Ätherlösung ein kristalliner Farbstoff ab, der nach weiterer Reinigung und nach dem Umlösen in prächtig ausgebildeten Kristallen erhältlich ist[13]). Die ätherische Lösung enthält neben anderen Substanzen Pterokarpin und Homopterokarpin. Nach dem Abdampfen des Äthers und der Entfernung der Farbstoffreste wird der im wesentlichen aus Homopterokarpin und Pterokarpin bestehende Rückstand im Sinne des ersten Darstellungsverfahrens aufgearbeitet, d. h. das Pterokarpin wird, nachdem das Rohstoffgemisch eine Vorreinigung erfahren hat, vom Homopterokarpin mittels Tetrachlorkohlenstoff abgetrennt und dann umgelöst.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Pterokarpin kristallisiert je nach dem verwendeten Umlösungsmittel in zwei Modifikationen von verschiedenem Schmelzpunkt. Aus Alkohol wird es in Form langer, feiner, seidigglänzender Nadeln erhalten, die bei 165° schmelzen. Bei Verwendung von Chloroform-Alkohol als Lösungsmittel kristallisiert das Pterokarpin entweder in farblosen Blättchen oder — bei langsamer Kristallisation — in ansehnlichen, glashell durchsichtigen Täfelchen aus. Der Schmelzpunkt der aus Chloroform-Alkohol umgelösten Verbindung liegt bei 156°—157°. Durch Wahl des entsprechenden Lösungsmittels läßt sich die eine Modifikation in die andere überführen.

Pterokarpin läßt sich unverändert im Hochvakuum destillieren. Unterwirft man das Pterokarpin der trockenen Destillation, so besteht das erhaltene Destillat aus fast reinem Pterokarpin.

---

[13]) H. Leonhardt und W. Buscke: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 67, 1403 (1934).

Auf Grund der Untersuchungen von Brooks[4]), der als erster das Pterokarpin in reinem Zustand in Händen hatte, wurde dem Körper die Formel $C_{14}H_{12}O_4$ zugeteilt. H. Dieterle und H. Leonhardt[9]) glaubten, daß diese Zusammensetzung richtig sei, da sie mit ihren Analysenwerten gut in Einklang zu bringen war. Auch die in dieser Arbeit aufgeführten Analysenwerte zeigen gute Übereinstimmung mit der Formel $C_{14}H_{12}O_4$. Sie lassen allerdings auch die Formel $C_{17}H_{14}O_5$ zu. (Für $C_{14}H_{12}O_4$ berechnet sich C = 68,85%, H = 4,91%; für $C_{17}H_{14}O_5$ C = 68,45%, H = 4,70%. Gefunden wurde als Durchschnitt aus vier Analysen C = 68,56%, H = 5,02%.) Ich erhielt nun Molekulargewichte, die weitaus besser mit der Formel $C_{17}H_{14}O_5$ in Einklang zu bringen waren. (Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$ M = 298, für $C_{14}H_{12}O_4$ M = 244, gefunden 318, 302.)

Die Klärung der Frage, welches die richtige Formel für das Pterokarpin sei, gelang mir durch die Darstellung eines Monobromderivates. Das Monobrompterokarpin bildet schöne farblose Nadeln, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Während sich für $C_{14}H_{12}O_4Br$ ein Bromwert von 24,75% Br berechnet, verlangt die Formel $C_{17}H_{13}O_5Br$ einen Bromgehalt von 21,2% Br. Die Analysen des dargestellten Brompterokarpins stimmen nur gut mit dem letzteren Wert überein (gefunden wurde im Durchschnitt 21,2% Br), so daß hiermit bewiesen ist, daß dem Pterokarpin nicht die Formel $C_{14}H_{12}O_4$, sondern die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_5$ zukommen muß.

Von den fünf Sauerstoffen des Pterokarpins wurde einer durch H. Dieterle und H. Leonhardt[9]) als zu einer Methoxylgruppe gehörig festgelegt. Da das Pterokarpin weder in Laugen löslich ist, noch sich acylieren läßt, ist die Anwesenheit saurer und phenolischer Gruppen ausgeschlossen und das Vorhandensein alkoholischer Hydroxylgruppen wenig wahrscheinlich. Auch die Anwesenheit von Karbonylgruppen schien lange Zeit sehr fraglich, da Pterokarpin weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin unter den üblichen Bedingungen reagiert. Erst durch stundenlanges Kochen mit einer methylalkoholischen Dinitrophenylhydrazinlösung gelang es, eine Kondensation herbeizu-

führen. Das entstandene Derivat kristallisiert aus Pyridin in dunkelbraunroten, glänzenden Nadeln, die bei etwa 305° unter Zersetzung schmelzen. Der Verbindung kommt auf Grund der Elementaranalyse die Formel $C_{23}H_{18}O_8N_4$ zu. Sie ist demnach als Monodinitrophenylhydrazon des Pterokarpins aufzufassen. Hiermit ist erwiesen, daß das Pterokarpin eine Karbonylgruppe enthält. Dieselbe Reaktionsträgheit gegenüber Dinitrophenylhydrazin wurde übrigens auch beim Homopterokarpin[10]) beobachtet. Dort entstand ebenfalls ein Monodinitrophenylhydrazon.

In dem Bestreben, zunächst die Funktion der Sauerstoffatome des Pterokarpins aufzuklären, konnte durch weitere Versuche die Anwesenheit einer Methylenoxydgruppe wahrscheinlich gemacht werden. Labat[14]), Pictet und Kramers[15]) haben festgestellt, daß aromatische Methylenäther, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit wenig Gallussäure versetzt, eine smaragdgrüne Färbung geben. Diese Reaktion fällt bei Pterokarpin positiv aus. Löst man ferner Pterokarpin in Phloroglucinschwefelsäure und erwärmt einige Zeit im Wasserbad, so vertieft sich die Rotfärbung und es bildet sich ein flockiger Niederschlag. Diese von Weber u. Tollens[16]) aufgefundene Probe hat sich bei vielen Substanzen zum Nachweis der Methylenoxydgruppe bewährt und verlief beim Pterokarpin positiv. Pterokarpin enthält also mit größter Wahrscheinlichkeit eine Methylenoxydgruppe. Gestützt wird diese Annahme noch dadurch, daß das Dihydropterokarpin diese Reaktionen in verstärktem Maße gibt, während die nahe verwandten Verbindungen Homopterokarpin und l-Dihydrohomopterokarpin nicht in diesem Sinne reagieren.

Für die Funktion des fünften Sauerstoffatoms gewann ich durch die Tatsache, daß H. Dieterle und H. Leonhardt[9]) ein in Alkalien leicht lösliches Dihydropterokarpin darstellen konnten, einen wichtigen Anhaltspunkt. An Hand größerer Ansätze und durch Verbesserug des Darstellungsverfahrens konnte ich das

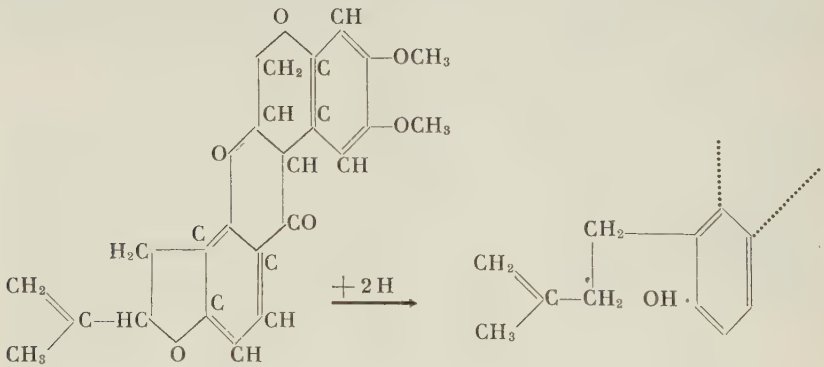
[14]) Labat, Bull. Soc. chim. France 5, 745 (1909).
[15]) Pictet und Kramers, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 1334 (1910).
[16]) Weber und Tollens, Liebigs Ann. 299, 318 (1898).

Dihydropterokarpin in reinem Zustande erhalten. Während früher das Pterokarpin mit Palladiumkohle in Eisessig bei einer Temperatur von 72°—74° geschüttelt wurde, gelang nun die katalytische Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur bei Verwendung von Essigester als Lösungsmittel. Als Katalysator wurde ebenfalls auf aktive Kohle niedergeschlagenes Palladium verwendet. Nach Entfernung des Lösungsmittels erwies es sich als zweckmäßig, den Rückstand aus Benzol umzulösen. Hieraus wurde das Hydrierungsprodukt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 141°—142° erhalten, während der früher als Umlösungsmittel verwendete verdünnte Alkohol ein rötlich verfärbtes Produkt lieferte. Auf Grund der Elementaranalyse kommt der Verbindung die Formel $C_{17}H_{16}O_5$ zu. Sie ist in verdünnten Laugen löslich und läßt sich durch verdünnte Säuren wieder abscheiden. Dieser Umstand deutet auf das Vorhandensein einer phenolischen Hydroxylgruppe hin. Diese konnte durch Darstellung einer Acetylverbindung, einer Benzoylverbindung sowie eines Methyläthers nachgewiesen werden. Auch ein Bromdihydropterokarpinmethyläther wurde dargestellt.

Das Acetyldihydropterokarpin wurde in der üblichen Weise erhalten. Es hat die Formel $C_{19}H_{18}O_6$ und kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 96°—97° schmelzen. Durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann läßt sich das Dihydropterokarpin in das gut kristallisierende Benzoyldihydropterokarpin überführen, das die Formel $C_{24}H_{20}O_6$ hat und bei 128,5° schmilzt. Der Dihydropterokarpinmethyläther kristallisiert in sehr schönen Nadeln aus Alkohol und schmilzt bei 107°—108°. Ihm kommt die Formel $C_{18}H_{18}O_5$ zu. Er wurde durch Methylierung des Dihydropterokarpins in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfat dargestellt. Durch die Darstellung des Bromdihydropterokarpinmethyläthers von der Formel $C_{18}H_{17}O_5Br$ (F. P. 136° bis 137°), der ebenfalls gut aus Alkohol kristallisiert, erfährt die Formel $C_{17}H_{14}O_5$ für das Pterokarpin eine weitere Stütze. Der Verlauf der Reduktion mit aktivem Wasserstoff ist in allen Einzel-

heiten derselbe, wie er beim Homopterokarpin beobachtet wurde[9][10][11].

Die Entstehung der durch die vorliegenden Untersuchungsergebnisse erwiesenen phenolischen Hydroxylgruppe läßt sich dadurch erklären, daß im Pterokarpinmolekül ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom angenommen werden darf, dessen eine Haftstelle an einem aromatischen Molekülteil liegt. Die Ätherbindung wird bei der Umwandlung des Pterokarpins in das Dihydropterokarpin durch Reduktion unter Bildung der phenolischen Hydroxylgruppe gelöst. Die reduktive Aufspaltung von Äthersauerstoffen zu Phenolen ist bei einfach gebauten Körpern bekannt. Daß diese Erscheinung aber auch bei kompliziert zusammengesetzten Naturstoffen beobachtet wurde, zeigt das Beispiel des Rotenons[17]. Hier wird durch katalytische Reduktion der Furanring am Sauerstoff gesprengt, und es bildet sich die schwach saure „Rotenonsäure", die in Wirklichkeit ein Phenol ist.



Rotenon

Nach der so erfolgten Aufklärung der Funktionen der fünf im Pterokarpin enthaltenen Sauerstoffe wurde nun versucht festzustellen, ob und wieviel reaktionsfähige Doppelbindungen in dem Körper vorhanden sind.

---

[17] Butenandt und W. Mc. Cartney, Liebigs Ann. 494, S. 20 (1932).

Die Festlegung von Doppelbindungen durch Anlagerung von Brom gelang nicht. In den erhaltenen Bromderivaten, dem Brompterokarpin und dem Bromdihydropterokarpinmethyläther ist nur je ein Atom Brom durch Substitution eines Wasserstoffatoms in das Molekül eingetreten.

Auch die katalytische Hydrierung mit Palladiumkohle bei gewöhnlicher Temperatur führte nicht zum Ziel. Die Wasserstoffaufnahme kam nach Verbrauch der für die Reduktion des Äthersauerstoffes zur Hydroxylgruppe notwendigen zwei Äquivalente Wasserstoff zum Stillstand.

Es wurde weiterhin eine Bestimmung der Doppelbindungen durch Titration mit Benzopersäure durchgeführt. Hierzu wurde das Acetyldihydropterokarpin verwendet. Es wurde die zwei Doppelbindungen entsprechende Menge Sauerstoff verbraucht. Da aber diese Methode nicht unbedingt zuverlässig zu sein braucht[18]), so darf man diesem Ergebnis keine ausschlaggebende Bedeutung beimessen. Immerhin stimmt das Verhalten des Acetyldihydropterokarpins gegen Benzopersäure mit den Ergebnissen, die bei dem gleichen Versuch mit dem Acetyldihydrohomopterokarpin[11]) erzielt wurden, völlig überein. Da dort auf anderem Wege gezeigt werden konnte, daß im Acetyldihydrohomopterokarpin zwei Doppelbindungen angenommen werden müssen, dürfte dies auch für das Acetyldihydropterokarpin sehr wahrscheinlich sein.

Schließlich wurde noch ein Ozonid des Pterokarpins dargestellt, um Rückschlüsse auf die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen ziehen zu können. Das Pterokarpinozonid scheidet sich beim Einleiten von Ozon in eine Tetrachlorkohlenstofflösung des Pterokarpins in gelblichen Flocken ab. Die Reinigung des Ozonids wurde durch mehrmaliges Lösen in Essigester und Fällen mit Petroläther versucht. Jedoch konnte kein einheitlicher und beständiger Körper erhalten werden. Die Elementaranalyse ließ nicht mit Sicherheit den Schluß zu, ob vier oder fünf Mole Ozon angelagert wurden. Wie aus noch nicht veröffentlichten Ozonisierungsversuchen beim Homopterokarpin hervorgeht, bleibt auch

[18]) Bodendorf, Arch. Pharm. 1930, 491—499.

bei diesem Körper die Sauerstoffaufnahme nicht bei der für zwei Doppelbindungen berechneten Menge stehen. Es ist dies ein Analogiefall zu den von Ruzicka[19]) und Horrmann[20]) beim Amyrin beobachteten Erscheinungen. Das Verhalten des Pterokarpins bei der Bildung des Ozonids besitzt somit für die Frage der vorhandenen Doppelbindungen keine Beweiskraft.

Die Spaltung des Pterokarpinozonids ergab neben Formaldehyd, Ameisensäure und einem piperonalähnlich riechenden, etwas in Wasser löslichen, aber nicht wasserdampfflüchtigen Körper, über dessen Natur noch nichts Näheres gesagt werden kann, als wichtiges Abbauprodukt Oxalsäure. Die Bildung der Oxalsäure bei der einfachen Spaltung des Ozonids kann nicht auf einen tiefergreifenden Abbau des Pterokarpinmoleküls zurückgeführt werden. Am einleuchtendsten ist es, im Pterokarpin das Vorhandensein zweier konjugierter Doppelbindungen anzunehmen, das die Entstehung der Oxalsäure durch einfache Zerlegung des Ozonids mit Wasser über Glyoxal als Zwischenprodukt zwangslos erklären würde.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution des Pterokarpins zu gewinnen, wurde nun ein oxydativer Abbau durch Kalischmelze unter Zusatz von Bleisuperoxyd bei 250° versucht. Als definiertes Abbauprodukt wurde Resorcin erhalten. Es ist bemerkenswert, daß auch die beim Homopterokarpin unter gleichen Bedingungen durchgeführte Kalischmelze zu demselben Ergebnis führte[11]). Ferner wurde versucht, durch vorsichtige Oxydation des Dihydropterokarpinmethyläthers zu einem Ergebnis zu gelangen. Hier wurde bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ein in Alkalien nicht löslicher, öliger, rotbrauner Körper gefaßt, der sich nicht zur Kristallisation bringen ließ. Jedoch gelang es, beim Behandeln des öligen Oxydationsproduktes mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine in feinen roten Nädelchen aus Pyridin kristallisierende Verbindung zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 287°—289°. Die Elementaranalyse stimmt am besten mit

[19]) Ruzicka, Liebigs Ann. 471, 32 (1928).
[20]) Horrmann, Arch. Pharm. 1934, 607.

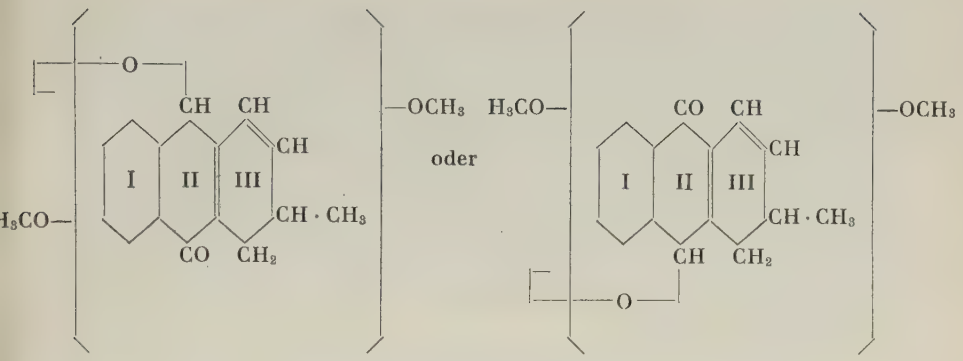
der Formel $C_{23}H_{20}O_8N_4$ überein. Beim Versetzen einer Lösung des öligen Oxydationsproduktes in Eisessig mit etwas Zinkstaub und gelindem Erwärmen wurde beinahe völlige Entfärbung beobachtet. Beim Stehen an der Luft unter häufigem Umschwenken trat bald wieder Dunkelfärbung ein. Dieses Verhalten machte es wahrscheinlich, daß man es mit einem chinoiden Körper zu tun hatte. Mit dem Oxydationsprodukt wurde eine reduzierende Acetylierung durchgeführt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Oxydation des Dihydropterokarpinmethyläthers mit Chromsäure anscheinend in gleichem Sinne verlaufen ist, wie die Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins zum Homopterokarpon[11]), und daß auch hierbei ein 1,4-Chinon, analog dem Homopterokarpon, entstanden ist. Unerklärlich bleibt zunächst noch, warum der dem erhaltenen Dinitrophenylhydrazon zugrunde liegende Körper ein Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als für das zu erwartende Chinon berechnet wurden. Diese Unstimmigkeit läßt sich vielleicht darauf zurückführen, daß, trotz der einwandfreien Analysenergebnisse, kein einheitliches Dinitrophenylhydrazon vorlag. Jedenfalls muß versucht werden, durch weitere Versuche eine Klärung in diesem Punkt herbeizuführen.

Betrachtet man die bei der Bearbeitung des Pterokarpins in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Untersuchungsergebnisse und vergleicht sie mit den bei der Erforschung des Homopterokarpins gewonnenen Erkenntnissen, so kommt man zu dem Schluß, daß beide Verbindungen in naher chemischer Beziehung zueinander stehen müssen. Dies soll im Folgenden etwas näher ausgeführt werden.

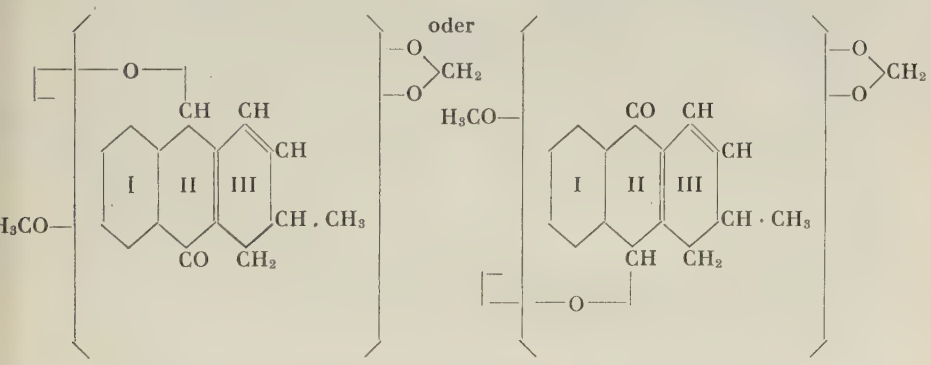
Rein formelmäßig wird die nahe Verwandtschaft beider Körper schon dadurch zum Ausdruck gebracht, daß es gelungen ist, die Richtigkeit der Formel $C_{17}H_{14}O_5$ für das Pterokarpin zu beweisen. Man braucht nur im Homopterokarpin ($C_{17}H_{16}O_4$) zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom zu ersetzen, um zur Elementarformel des Pterokarpins zu gelangen. Da das Homo-

pterokarpin zwei Methoxylgruppen enthält, das Pterokarpin jedoch nur eine, läßt sich die nahe Beziehung zwischen beiden Verbindungen dadurch erklären, daß im Pterokarpin an Stelle der zweiten Methoxylgruppe die Methylenoxydgruppe angenommen wird. Beide Verbindungen tragen ferner je einen schwer nachweisbaren Karbonylsauerstoff sowie ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom, das bei der katalytischen Reduktion ein phenolisches Hydroxyl liefert. Bei der Benzopersäuretitration wird sowohl beim Acetyldihydropterokarpin als auch beim Acetyldihydrohomopterokarpin die zwei Doppelbindungen entsprechende Menge Sauerstoff verbraucht. Die Ozonide beider Körper liefern bei ihrer Zerlegung Oxalsäure, die auf das Vorhandensein zweier konjugierter Doppelbindungen in beiden Verbindungen hindeutet. Bei der vorsichtigen Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins wurde das Homopterokarpon, ein Paradiketon, erhalten. Der Verlauf eines Oxydationsversuches mit dem Dihydropterokarpinmethyläther unter fast gleichen Bedingungen macht das Entstehen eines chinoiden Körpers sehr wahrscheinlich. Schließlich wurde als Abbauprodukt bei der Kalischmelze bei beiden Verbindungen Resorcin erhalten.

Angesichts dieser weitgehenden Übereinstimmung der bei beiden Körpern erhaltenen Untersuchungsergebnisse darf man annehmen, daß beiden Verbindungen nicht nur dasselbe Grundkohlenwasserstoffskelett zukommt, sondern daß ihre Konstitution, bis auf die im Homopterokarpin vorhandene zweite Methoxylgruppe und die im Pterkarpin dafür nachgewiesene Methylenoxydgruppe, die gleiche ist. In völliger Übereinstimmung mit den erhaltenen Untersuchungsergebnissen läßt sich dann in Angleichung an die seiner Zeit von E. Oechler[11]) für das Homopterokarpin aufgestellten vorläufigen Teilformeln



das Pterokarpin folgendermaßen formulieren:



Ring I und Ring II würden danach in beiden Verbindungen völlig übereinstimmen. Daß dem Homopterokarpin ein Anthracenskelett zukommt, wurde schon wahrscheinlich, als es H. Dieterle und H. Leonhardt[9]) gelang, bei der Zinkstaubdestillation β-Methylanthracen zu fassen. Betrachtet man Homopterokarpin und Pterokarpin als Anthronderivate, wie es bei den Formelbildern zum Ausdruck kommt, so wird damit die schwere Nachweisbarkeit der Karbonylgruppe erklärt. Daß mindestens ein aromatischer Ring im Molekül vorhanden sein muß, wird schon durch die Entstehung der phenolischen Hydroxylgruppe, sowie durch die beim oxydativen Abbau erhaltenen Produkte, das Resorcin und beim Homopterokarpin noch die Styphninsäure, bewiesen.

Für die angenommene Struktur des Ringes II spricht auch die Tatsache, daß sich beide Verbindungen leicht zu einem chinoiden Körper oxydieren lassen. Beim Homopterokarpin ist dies durch die Darstellung des Homopterokarpons und seiner Derivate genauestens untersucht. Für die Formulierung des Ringes III beim Homopterokarpin waren hauptsächlich die beobachteten optischen Verhältnisse maßgebend[11]). Die Konstitution des Ringes III im Pterokarpin ist noch nicht bewiesen, sie könnte aber in Anlehnung an das Homopterokarpin in der aufgezeichneten Weise angenommen werden.

Betrachtet man die nunmehr über das Pterokarpin und das Homopterokarpin vorliegenden Ergebnisse, so erscheint es jetzt notwendig, einen Einblick in den Feinbau der Moleküle beider Verbindungen zu erhalten. Hierzu ist es erforderlich, daß ein weitgehender Abbau versucht wird. Da erfahrungsgemäß derartige Versuche nur bei ausreichender Menge von Ausgangsmaterial Erfolg versprechen, hielt ich es für zweckmäßig, hierzu zunächst das Homopterokarpin, das in größerer Menge im Sandelholz enthalten ist, und das ich als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Pterokarpins erhalten hatte, heranzuziehen. Bei den geschilderten Verhältnissen ist zu erwarten, daß sich die beim Abbau des Homopterokarpins erhaltenen Ergebnisse auch für das Pterokarpin werden auswerten lassen.

E. Oechler[11]) hatte bei der vorsichtigen Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung einen in Natriumkarbonat löslichen Körper erhalten, dessen Dinitrophenylhydrazon er darstellen konnte. Er sah die dem Dinitrophenylhydrazon zugrunde liegende Verbindung als ein Oxy-Methoxy-Phenylglyoxal an. Da E. Oechler das Dinitrophenylhydrazon nur in sehr geringer Menge erhalten hatte, war es immerhin möglich, daß er kein reines Material in Händen hatte. Diese Vermutung hat sich bestätigt. Ich versuchte, an Hand größerer Ansätze zu einem möglichst reinen Produkt zu gelangen. Dies ist mir trotz großen Materialaufwandes nicht gelungen. Die Elementaranalyse des durch häufiges Umlösen weitgehendst gereinigten Dinitrophenylhydrazons ist mit keiner für die Konsti-

tutionsermittlung verwertbaren Formel in Einklang zu bringen, so daß angenommen werden muß, daß eine Mischung verschiedener Körper vorliegt. Bei fast gleichem Schmelzpunkt wurden höhere Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte und niedrigere Stickstoffwerte gefunden als Oechler seinerzeit erhalten hatte. Interessant ist, daß bei der in gleicher Weise vorgenommenen Oxydation des Dihydropterokarpins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung anscheinend dieselben Dinitrophenylhydrazone entstanden sind, da Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt keine Unterschiede aufwiesen.

E. Oechler[11]) sah das Homopterokarpin als ein am Ring III partiell hydriertes Anthronderivat an, das als Seitenkette eine Methylgruppe hat. Die weiteren Versuche dieser Arbeit bezweckten, nun durch Oxydationsversuche zu Ergebnissen zu gelangen, die diese Annahme noch weiter beweisen sollten.

Am Seitenkern hydrierte Anthracene lassen sich bei milderen Bedingungen zunächst zu den entsprechenden hydrierten Anthrachinonen oxydieren. Bei stärkerer Einwirkung des Oxydationsmittels entstehen dann die entsprechenden Anthrachinone selbst. Dieser von Schröter[21]) studierte Reaktionsverlauf läßt sich wohl ohne Bedenken auf hydrierte Anthrone übertragen. Nimmt man einen gleichen Verlauf der Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins an, so entspricht der ersten Stufe, den hydrierten Anthrachinonen, das Homopterokarpon, das E. Oechler durch vorsichtige Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins mit Chromsäure in Eisessig bei 15° erhalten hat. Meine Bestrebungen hatten nun zum Ziel, ein entsprechendes nicht hydriertes Anthrachinonderivat darzustellen. Dies wurde durch Oxydation des Homopterokarpons mit einem Überschuß von Chromsäure in siedendem Eisessig versucht. Unter diesen Bedingungen war anzunehmen, daß auch die in der Seitenkette stehende Methylgruppe angegriffen wird und zur Karboxylgruppe oxydiert wird. Lange Zeit führten die unter Variation der Bedingungen unternommenen zahlreichen Versuche zu keinem Er-

---

21) Schröter, Ber. 57, 1998, 2010, 2014 (1924).

folg. Schließlich gelang es doch, bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus dem in Natriumkarbonat unlöslichen Anteil in geringer Ausbeute eine aus Eisessig in schönen gelben Nädelchen kristallisierende Substanz zu isolieren, die sich sublimieren ließ. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 245°—247°. Nach der Elementaranalyse kommt ihr die Formel $C_{17}H_{12}O_6$ zu. Der Körper ist in kalten Alkalien unlöslich. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Zersetzung ein. In Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer löslich oder unlöslich, in Alkohol löst sie sich selbst in der Hitze nur sehr schwer, in Essigester schwer, in Eisessig etwas leichter. Beim Versetzen einer Lösung in Eisessig mit etwas Zinkstaub tritt bald Entfärbung ein. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung nach einiger Zeit wieder gelb. Dies deutet auf den chinoiden Charakter der Verbindung hin. Dieser wurde durch reduzierende Acetylierung bewiesen.

Das in farblosen Blättchen kristallisierende Diacetylprodukt von der Formel $C_{21}H_{18}O_8$ hat einen Schmelzpunkt von 200°—201°. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht oder nur sehr schwer löslich. In Alkohol und Essigester löst sie sich schwer, leichter in Eisessig.

Der Körper $C_{17}H_{12}O_6$ ist durch Austritt von vier Wasserstoffatomen und Eintritt von einem weiteren Sauerstoffatom aus dem Homopterokarpon $C_{17}H_{16}O_5$ entstanden. Die chinoide Struktur des Homopterokarpons ist erhalten geblieben. Hieraus ergibt sich, daß nun tatsächlich ein Anthrachinonderivat vorliegen muß. Über die Funktion des neu eingetretenen Sauerstoffatoms können noch keine näheren Aussagen gemacht werden. Da bei der Oxydation auch saure, in Natriumkarbonat mit dunkelroter Farbe lösliche, aber bis jetzt noch nicht kristallisiert erhaltene Produkte entstanden sind, ist es wahrscheinlich, daß die Oxydation bis zur Anthrachinoncarbonsäure verlaufen ist. Es besteht dann die Möglichkeit, in der Verbindung $C_{17}H_{12}O_6$ den entsprechenden Aldehyd zu sehen. Dem Aldehyd müßte die Formel $C_{17}H_{12}O_6$ zu-

kommen. Das Ergebnis der Elementaranalyse steht mit dieser Formel gut in Einklang.

Die Verbindung $C_{17}H_{12}O_6$ läßt sich auch aus dem l-Dihydrohomopterokarpin durch Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in siedendem Eisessig gewinnen. Interessant ist, daß auch die Oxydation des Homopterokarpins selbst unter gleichen Bedingungen zu demselben Körper führt, wie durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, sowie durch das auch sonst völlig gleiche Verhalten der erhaltenen Verbindung erwiesen ist.

Versuche, die der näheren Aufklärung der erhaltenen wichtigen Verbindung dienen, sind bereits in Angriff genommen.

Die Entstehung des Körpers $C_{17}H_{12}O_6$ aus dem Homopterokarpon ($C_{17}H_{16}O_5$) sowie aus dem l-Dihydrohomopterokarpin ($C_{17}H_{18}O_4$) und dem Homopterokarpin ($C_{17}H_{16}O_4$) gewährt einen guten Einblick in den genetischen Zusammenhang dieser Verbindungen. Außerdem hat dadurch die Auffassung, daß im Pterokarpin und Homopterokarpin partiell hydrierte Anthronderivate vorliegen, eine weitere Stütze gefunden.

Zusammenfassung.

1. Das Pterokarpin besitzt die Formel $C_{17}H_{14}O_5$. Die in der Literatur verzeichnete Formel $C_{14}H_{12}O_4$ ist zu streichen.
2. Neben einer bereits früher nachgewiesenen Methoxylgruppe ist die Anwesenheit einer Methylenoxydgruppe als wahrscheinlich zu betrachten.
3. Pterokarpin enthält einen schwer nachweisbaren Karbonylsauerstoff.
4. Im Pterokarpinmolekül ist ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten, aus dem bei der katalytischen Reduktion eine phenolische Hydroxylgruppe entsteht.
5. Der Sauerstoffverbrauch bei der Benzopersäuretitration des Acetyldihydropterokarpins läßt auf die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen schließen.
6. Die bei der Zerlegung des Ozonids erhaltene Oxalsäure macht die Anwesenheit von zwei konjugierten Doppelbindungen im Pterokarpinmolekül wahrscheinlich.

7. Pterokarpin liefert bei der Kalischmelze unter Bleisuperoxydzusatz bei 250° Resorcin.
8. Auf Grund der übereinstimmenden Untersuchungsergebnisse sind Pterokarpin und Homopterokarpin als chemisch sehr nahe verwandt zu betrachten. Bis auf die im Pterokarpin nachgewiesene Methylenoxydgruppe und die im Homopterokarpin dafür enthaltene zweite Methoxylgruppe ist für beide Verbindungen die gleiche Konstitution anzunehmen.
9. Bei der Oxydation des Homopterokarpons, des Homopterokarpins und des l-Dihydrohomopterokarpins mit Chromsäure entsteht ein Körper von der Formel $C_{17}H_{12}O_6$, der als ein Anthrachinonderivat angesehen werden muß.
10. Betrachtet man das Pterokarpin wie das Homopterokarpin als partiell hydrierte Anthronderivate, so steht dies mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen am besten in Einklang.

Praktischer Teil.

Darstellung des Pterokarpins ($C_{17}H_{14}O_5$).

I.

Das rote Sandelholz wird nach dem früher beschriebenen Verfahren[9]) mit Kalk gemischt und mit Äther extrahiert. Das nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Gemisch von Homopterokarpin und Pterokarpin wird zur Entfernung der öligen Anteile 12 Stunden lang unter öfterem Umschütteln mit Petroläther stehen gelassen. Dann wird abgesaugt und mehrmals mit Petroläther und kaltem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst, wobei die Menge des Tetrachlorkohlenstoffs so zu bemessen ist, daß in der Siedehitze eben Lösung eintritt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Pterokarpin in farblosen Blättchen ab, die abgesaugt werden. Das auf diese Weise erhaltene Pterokarpin ist fast vollständig rein und praktisch frei von Homopterokarpin. Zur Gewinnung der im Tetrachlorkohlenstoff verbliebenen Anteile wird die Lösung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand erneut in der zur Lösung eben ausreichenden Menge heißen Tetrachlorkohlenstoffs gelöst. Bei Wiederholung des Verfahrens lassen sich noch geringe Mengen von Pterokarpin gewinnen.

II.

Für die zweite Darstellungsmethode von Pterokarpin (und Homopterokarpin) wird geraspeltes Sandelholz ohne Kalkzusatz mit Äther im Soxhlet erschöpfend extrahiert, wobei derselbe Äther für mehrere Extraktionen Verwendung findet. An den Kolbenwandungen scheidet sich allmählich ein roter Farbstoff in kristalliner Form ab. Die Ätherlösung wird vom abgeschiedenen Farbstoff abgegossen, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand zur Entfernung der Farbstoffreste mit 5%iger Kalilauge digeriert, dann

mit Lauge und schließlich mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen behandelt man den Rückstand mit Petroläther und kaltem Alkohol und löst dann aus Alkohol um. Beim Erkalten kristallisieren Pterokarpin und Homopterokarpin in fast farblosen Nadeln aus. Die Trennung der beiden Substanzen wird in der beim ersten Darstellungsverfahren beschriebenen Weise mittels Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt.

Das erhaltene Rohpterokarpin liefert nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol die bereits beschriebenen[9]) langen farblosen Nadeln vom F. P. 163° (nach achtmaliger Kristallisation aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 165°), beim Umlösen aus Chloroform-Alkohol farblose Blättchen oder, bei langsamer Kristallisation, rechteckige Tafeln vom F. P. 156/157°. Löst man in Nadeln kristallisiertes Pterokarpin vom F. P. 163° aus Chloroform-Alkohol um, so erhält man die zweite Modifikation vom F. P. 156/157°, die sich durch Umlösen aus Alkohol wieder in die höher schmelzende Kristallform umwandeln läßt.

Analysen-Ergebnisse:

4,802 mg Substanz	12,030 mg CO_2	2,20 mg H_2O	
4,852 „ „	12,195 mg CO_2	2,16 mg H_2O	
$C_{17}H_{14}O_5$	Berechnet:	C = 68,45%	H = 4,70%
	Gefunden:	C = 68,36%	H = 5,13%
		C = 68,57%	H = 4,98%

Molekulargewicht nach Rast:

0,200 mg Substanz	2,510 mg Kampfer		△ = 10°
0,248 mg Substanz	3,130 mg Kampfer		△ = 10,5°
$C_{17}H_{14}O_5$	Berechnet:	298	
	Gefunden:	318	
		302	

Methoxylgruppenbestimmung:

3,689 mg Substanz	2,945 mg AgJ		
3,172 „ „	2,585 mg AgJ		
Für 1 Methoxylgruppe	berechnet:	10,41%	OCH_3
	Gefunden:	10,55%	OCH_3
		10,77%	OCH_3

Trockene Destillation.

0,2 g Pterokarpin werden in kleinen Portionen in fünf kleinen Glührörchen über einer Sparflamme erhitzt. Aus der Schmelze destilliert ein gelbes Oel, das sich bei vorsichtigem Erhitzen am oberen Rande der Röhrchen niederschlägt. Das obere Ende der Röhrchen wird abgeschnitten und das Destillat mit Alkohol herausgelöst. Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in feinen Nädelchen und wird durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Pterokarpin identifiziert.

Hochvakuumdestillation.

0,3 g Pterokarpin werden im Destillierröhrchen im Luftbad der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei etwa 195° (0,2 mm Druck) beginnt die Substanz zu sieden. Bei 203° ist sie fast völlig überdestilliert. Nur ein sehr geringer brauner, öliger Rückstand bleibt im Röhrchen zurück. Das Destillat stellt ein gelbes, zähes, in der Kälte zu einer farblosen Masse erstarrendes Öl dar. Das Rohprodukt wiegt 0,26 g. Beim Umlösen aus Alkohol werden feine, farblose Nadeln erhalten, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Pterokarpin identifiziert werden.

Bei der trockenen Destillation und bei der Hochvakuumdestillation des Homopterokarpins sowie des l-Dihydrohomopterokarpins wird ebenfalls Ausgangsmaterial erhalten.

Pterokarpindinitrophenylhydrazon

($C_{23}H_{18}O_8N_4$).

4,5 g Pterokarpin werden in wenig Essigester gelöst und mit einer 1%igen methylalkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin, die einige Tropfen Salzsäure enthält, versetzt. Die klare gelbe Lösung wird 24 bis 30 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Allmählich tritt Dunklerfärbung ein, und das Dinitrophenylhydrazon scheidet sich in kristallinem Zustand ab. Nach dem Umlösen aus Pyridin erhält man die Verbindung in Form dunkelbrauner, glänzender Nadeln, die sich bei etwa 305° zersetzen.

Analysen-Ergebnisse:

3,200 mg Substanz 0,319 ccm N (22°, 761 mm)
$C_{23}H_{18}O_8N_4$ Berechnet: N = 11,71%
Gefunden: N = 11,55%

Monobrompterokarpin ($C_{17}H_{13}O_5Br$).

1,0 g Pterokarpin wird in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 0,7 g Brom in 5 ccm Eisessig in kleinen Anteilen versetzt. Nach kurzem Stehen beginnt die Abscheidung feiner farbloser Nädelchen. Die Menge vermehrt sich im Verlauf von 12 Stunden nicht wesentlich. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig und Alkohol wird aus Eisessig, dann aus Benzol und schließlich aus Alkohol umgelöst. Aus der Mutterlauge können durch Anspritzen mit Wasser noch weitere Mengen Brompterokarpin gewonnen werden. Die Substanz schmilzt bei 165° unter Zersetzung. Sie ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Benzol.

Analysen-Ergebnisse:

4,451 mg Substanz	8,865 mg CO_2	1,43 mg H_2O		
4,930 „ „	9,805 mg CO_2	1,59 mg H_2O		
5,009 „ „	9,970 mg CO_2	1,67 mg H_2O		
3,245 mg Substanz	0,682 mg Br			
3,221 „ „	0,673 mg Br			
3,151 „ „	0,664 mg Br			
$C_{17}H_{13}O_5Br$	Berechnet:	C=54,11%	H=3,48%	Br=21,20%
	Gefunden:	C=54,34%	H=3,60%	Br=21,02%
		C=54,26%	H=3,61%	Br=20,90%
		C=54,30%	H=3,73%	Br=21,07%

Nachweis der Methylenoxydgruppe.

a) Eine kleine Menge Pterokarpin wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die gelbrote Lösung wird mit wenigen Tropfen 5%iger alkoholischer Gallussäurelösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen entsteht eine smaragdgrüne Färbung, die in der Mitte des Rot einen Absorptionsstreifen zeigt. Ein blinder Versuch mit konzentrierter Schwefelsäure und Pterokarpin ergibt

nur eine gelbrote Farbe, die sich auch nach mehreren Stunden nicht ändert.

b) Wenig Pterokarpin wird in Phloroglucin-Schwefelsäure gelöst und eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Die gelbrote Lösung färbt sich orangerot und scheidet einen flockigen Niederschlag aus.

In gleicher Weise werden beide Versuche mit Dihydropterokarpin ausgeführt. Dabei treten die Farbreaktionen bzw. der Niederschlag schon nach kürzerer Zeit auf.

Dihydropterokarpin ($C_{17}H_{16}O_5$).

0,5 g Pterokarpin werden in 35 ccm Essigester gelöst und mit Palladiumkohle in der Kälte geschüttelt. Es werden 38 ccm Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wird erwärmt, filtriert und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird aus Benzol umgelöst und bildet farblose Nadeln, die bei 141/142° schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Laugen, Äther, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol. Die Ausbeute an Dihydropterokarpin beträgt etwa 80%.

Analysen-Ergebnisse:

4,520 mg Substanz	11,295 mg CO_2	2,20 mg H_2O	
4,971 „ „	11,410 mg CO_2	2,45 mg H_2O	
$C_{17}H_{16}O_5$	Berechnet:	C = 67,97%	H = 5,37%
	Gefunden:	C = 68,16%	H = 5,45%
		C = 68,11%	H = 5,51%

Methoxylgruppenbestimmung:

3,683 mg Substanz	2,830 mg AgJ	
Für 1 Methoxylgruppe	berechnet:	10,33% OCH_3
	Gefunden:	10,15% OCH_3

Acetyldihydropterokarpin ($C_{19}H_{18}O_6$).

0,2 g Dihydropterokarpin werden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einem Gramm entwässertem Natriumacetat $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Eingießen in 100 ccm Wasser wird auf dem Wasserbad eine Stunde lang erwärmt und die Flüssigkeit ausgeäthert. Der Äther wird mit Na-

triumkarbonatlösung gewaschen, abdestilliert und der Rückstand aus 96%igem Alkohol umgelöst. Das in farblosen, verfilzten Nadeln kristallisierende Produkt schmilzt bei 96/97°. Es ist löslich in Äther und Essigester, sowie in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

Analysen-Ergebnisse:

4,919 mg Substanz	11,980 mg CO_2	2,37 mg H_2O	
4,680 „ „	11,440 mg CO_2	2,25 mg H_2O	
$C_{19}H_{18}O_6$	Berechnet:	C = 66,64%	H = 5,30%
	Gefunden:	C = 66,45%	H = 5,39%
		C = 66,66%	H = 5,38%

Benzoyldihydropterokarpin ($C_{24}H_{20}O_6$).

0,5 g Dihydropterokarpin werden in 10 ccm 5%iger Natronlauge und 5 ccm Wasser gelöst und mit 2,0 g Benzoylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Benzoylprodukt als feste weiße Masse ab. Es wird mit Äther aufgenommen, der Äther zur Entfernung der Benzoesäure mit 15%iger Natronlauge gewaschen und auf ein kleines Volumen eingeengt. Es scheiden sich farblose rhombische Kristalle ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol in Form langer Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt beträgt 128,5°. Das Benzoyldihydropterokarpin löst sich leicht in Benzol, Essigester, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Äther, schwer in Alkohol.

Analysen-Ergebnisse:

5,070 mg Substanz	13,285 mg CO_2	2,30 mg H_2O	
4,879 „ „	12,730 mg CO_2	2,26 mg H_2O	
$C_{24}H_{20}O_6$	Berechnet:	C = 71,26%	H = 4,99%
	Gefunden:	C = 71,47%	H = 5,08%
		C = 71,18%	H = 5,18%

Dihydropterokarpinmethyläther ($C_{18}H_{18}O_5$).

0,5 g Dihydropterokarpin werden in 10 ccm 5%iger Natronlauge und 5 ccm Wasser gelöst und mit Dimethylsulfat versetzt. Beim Schütteln scheidet sich der Äther als feste weiße Masse ab. Diese wird abgesaugt und aus 96%igem Alkohol umgelöst. Die

Substanz kristallisiert in farblosen, in Drusen angeordneten Nadeln, die bei 107/108° schmelzen.

Analysen-Ergebnisse:

4,732 mg Substanz	11,970 mg CO_2	2,47 mg H_2O
4,858 „ „	12,245 mg CO_2	2,56 mg H_2O
$C_{18}H_{18}O_5$	Berechnet:	C = 68,76%	H = 5,77%
	Gefunden:	C = 69,02%	H = 5,84%
		C = 68,76%	H = 5,90%

Methoxylgruppenbestimmung:

3,323 mg Substanz	5,035 mg AgJ	
Für zwei Methoxyle	berechnet:	19,75% OCH_3
	Gefunden:	20,02% OCH_3

Bromdihydropterokarpinmethyläther ($C_{18}H_{17}O_5Br$).

0,5 g Dihydropterokarpinmethyläther werden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit Bromeisessig (2,7 g Brom in 97,3 g Eisessig) tropfenweise bis zur Gelbfärbung versetzt. Die Eisessiglösung wird mit Wasser angespritzt. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich farblose Nadeln aus, die aus Alkohol umgelöst werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 136/137°.

Analysen-Ergebnisse:

3,200 mg Substanz	0,646 mg Br	
3,517 „ „	0,712 mg Br	
$C_{18}H_{17}O_5Br$	Berechnet:	Br = 20,33%
	Gefunden:	Br = 20,18%
		Br = 20,24%

Kalischmelze des Pterokarpins (Resorcin).

2,0 g Pterokarpin, 10,0 g Kaliumhydroxyd und 3,5 ccm Wasser werden unter beständigem Rühren im Nickeltiegel erhitzt und allmählich ca. 0,2 g Bleisuperoxyd eingetragen. Bei etwa 250° setzt die Reaktion unter Schäumen ein. Die Schmelze wird eine Stunde lang bei 250/260° gehalten, dann erkalten gelassen und in Wasser gelöst. Nach dem Filtrieren wird mit verdünnter Salz-

säure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird mit Sodalösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleibt ein brauner Rückstand. Dieser wird nach dem Trocknen über Kalziumchlorid der Sublimation unterworfen. Das Sublimat besteht aus feinen, farblosen Nadeln, die nach dem Umlösen aus Benzol den F. P. 107/108° zeigen und die Reaktionen des Resorcins geben. Mit Resorcin tritt keine Schmelzpunktdepression auf.

Titration des Acetyldihydropterokarpins mit Benzopersäure.

Die Substanz wird mit einem Überschuß von Benzopersäure in Chloroformlösung versetzt und 96 Stunden bei einer Temperatur von 0° stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die verbrauchte Menge Benzopersäure nach Zusatz von angesäuerter Jodkalilösung und halbstündigem Stehen durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit n/10 Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Unter den gleichen Bedingungen werden Blindversuche mit derselben Menge Benzopersäure angesetzt und unter den oben angegebenen Bedingungen titriert.

Versuchsergebnisse:

1. 0,200 g Substanz verbrauchen die 24,4 ccm n/10 Natriumthiosulfatlösung entsprechende Menge Benzopersäure. Daraus berechnet sich ein Verbrauch an aktivem Sauerstoff von 0,01952 g.
2. 0,156 g Substanz verbrauchen die 19,25 ccm n/10 Natriumthiosulfatlösung entsprechende Menge Benzopersäure. Daraus berechnet sich ein Verbrauch an aktivem Sauerstoff von 0,01952 g.

Für zwei Doppelbindungen:

$(C_{19}H_{18}O_6)$	Berechnet:	9,36% O
	Gefunden:	1. 9,76% O
		2. 9,85% O.

Ozonisierung des Pterokarpins.

1,0 g Pterokarpin werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in die Lösung eine Stunde lang Ozon eingeleitet. Das Ozonid,

das in gelblich weißen Flocken ausfällt, wird abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz wird dann in Essigester gelöst und mit Petroläther gefällt. Diese Reinigung wird noch zweimal wiederholt. Nun wird 24 Stunden über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das Ozonid ist nur kurze Zeit beständig. An der Luft zerfließt es bald zu einer zähen braunen Flüssigkeit. Es entsteht dabei ein angenehmer, an Piperonal erinnernder Geruch. Die Substanz wird unmittelbar nach dem letzten Trocknen der Elementaranalyse unterworfen.

Analysen-Ergebnisse:

4,820 mg Substanz	6,913 mg CO_2	1,335 mg H_2O	
3,715 „ „	5,361 mg CO_2	0,996 mg H_2O	
$C_{17}H_{14}O_{17}$ (4 Mol Ozon)	Berechnet:	C = 41,62%	H = 2,88%
$C_{17}H_{14}O_{20}$ (5 Mol Ozon)	Berechnet:	C = 37,91%	H = 2,62%
	Gefunden:	C = 39,10%	H = 3,01%
		C = 39,36%	H = 3,00%

Zerlegung des Ozonids.

Das aus 3 g Pterokarpin erhaltene Ozonid wird mit 20 ccm Wasser übergossen. Es scheidet sich sofort eine braune, zähflüssige Masse ab. Nur ein geringer Teil geht mit hellbrauner Farbe in Lösung. Nach wenigen Minuten ist deutlicher Formaldehydgeruch bemerkbar. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad zeigt sich bald ein angenehmer, an Piperonal erinnernder Geruch. Zur Erfassung der wasserdampfflüchtigen Anteile wird das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen.

a) Formaldehyd, Ameisensäure.

Das erhaltene Destillat ist klar und farblos und reagiert gegen Lackmus sauer. Es gibt folgende Reaktionen: Ammoniakalische Silbernitratlösung wird zum Silberspiegel reduziert. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reduziert. Nach dem Neutralisieren wird Mercurichloridlösung in der Wärme reduziert. Die

mit Natriumkarbonat genau neutralisierte Lösung gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung. Mit Morphinschwefelsäure und mit Guajakolschwefelsäure entstehen violettrote, einige Zeit beständige Färbungen.

Es sind demnach Formaldehyd und Ameisensäure im Destillat enthalten. Zur Prüfung auf Essigsäure wird das Destillat ammoniakalisch gemacht und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt ein geringer farbloser Rückstand, der mit etwas arseniger Säure im Glührörchen erhitzt wird. Es entsteht kein Kakodylgeruch.

b) Oxalsäure.

Ein Teil des zersetzten Ozonids hatte sich bei der Wasserdampfdestillation nicht gelöst und hinterbleibt im Destillationsrückstand als zähflüssige braune Masse. Von dieser wird die Flüssigkeit abgegossen und filtriert. Nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure wird das Filtrat mit Kalziumchloridlösung versetzt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. Vom Kalziumsulfat wird abfiltriert, und das Filtrat wird ausgeäthert. Der Äther wird verdampft. Es verbleiben farblose Nadeln, die nach Umlösen aus Wasser bei 100° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit gleich behandelter Oxalsäure gibt keine Erniedrigung.

Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Je 0,5 g l-Dihydrohomopterokarpin werden in 25 ccm 5%iger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 0,45 g Kaliumpermanganat in 38 ccm Wasser mit einem Male bei 15° versetzt. Nach fünf Minuten langem Umschwenken unter Kühlung mit Wasser von 15° wird vom Braunstein abfiltriert und dieser mit heißem Wasser nachgewaschen. Das alkalische Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit 5%iger Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt, bis sich diese kaum mehr färbt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Rückstand, der nach dem Um-

lösen aus Alkohol als unverändertes l-Dihydrohomopterokarpin identifiziert wird. Die Sodalösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die so bei je 5 g l-Dihydrohomopterokarpin erhaltenen Ätherfraktionen werden vereinigt, und der Äther wird abdestilliert. Es hinterbleibt eine zähe braune Masse, die nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Der Rückstand wird bei Zimmertemperatur in Methylalkohol gelöst und mit einer 1%igen methanolischen Dinitrophenylhydrazinhydrochloridlösung versetzt. Es fallen sogleich hellrote, feine Nädelchen aus, die auch nach zehnmaligem Umlösen aus Pyridin und wenig Wasser nicht höher als bei 265° unter Zersetzung schmelzen. Das Produkt löst sich in verdünnter Natronlauge und läßt sich aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Säuren wieder ausfällen. In Natriumkarbonatlösung ist es unlöslich.

Analysen-Ergebnisse:

4,844 mg Substanz	9,415 mg CO_2	1,780 mg H_2O	
5,003 „ „	9,715 mg CO_2	1,850 mg H_2O	
$C_{17}H_{12}O_8N_4$	Berechnet:	C = 52,56%	H = 4,16%
	Gefunden:	C = 53,03%	H = 4,11%
		C = 53,04%	H = 4,14%

Stickstoffbestimmung:

2,746 mg Substanz	0,355 ccm N	750 mm,	23°
2,392 „ „	0,307 ccm N	760 mm,	21,5°
$C_{17}H_{12}O_8N_4$	Berechnet:	N = 14,44%	
	Gefunden:	N = 14,71%	
		N = 14,88%	

Oxydation des Dihydropterokarpins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

0,5 g Dihydropterokarpin werden in 25 ccm 5%iger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Kaliumpermanganat in 40 ccm Wasser mit einem Male bei 15° versetzt. Nach fünf Minuten langem Umschwenken unter Wasserkühlung bei 15° wird vom Braunstein abfiltriert und dieser mit heißem Wasser nachgewaschen. Das alkalische Filtrat wird mit verdünnter Schwe-

felsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird mit 5%iger Sodalösung ausgeschüttelt, bis sich diese kaum mehr färbt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Rückstand von etwa 0,1 g, der nach dem Umlösen aus Alkohol durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als unverändertes Dihydropterokarpin identifiziert wird. Die Sodalösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand bildet eine gelbbraune Flüssigkeit, die nicht kristallin erhalten werden kann. Sie wird in Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer 1%igen methanolischen Lösung von Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid versetzt. Es fallen sofort hellrote, feine Nädelchen aus, die nach dem Umlösen aus Pyridin und wenig Wasser bei 264° unter Zersetzung schmelzen. Der Schmelzpunkt kann durch mehrmaliges weiteres Umlösen nicht verändert werden. In den sonstigen Eigenschaften bestehen keine Unterschiede gegenüber dem Produkt des vorhergehenden Versuches. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Oxydation des Dihydropterokarpinmethyläthers mit Chromsäure.

0,5 g Dihydropterokarpinmethyläther werden in 20 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 0,2 g Chromsäure in 5 ccm Eisessig unter Eiskühlung in kleinen Portionen im Verlauf einer halben Stunde unter Umschwenken zugegeben. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich bei dauerndem Schütteln nach zehn bis fünfzehn Minuten wieder löst. Die Lösung wird in 300 ccm Wasser gegossen und sofort ausgeäthert. Der Äther wird zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt, bis diese nicht mehr gefärbt ist. Der Äther wird über Natriumsulfat getrocknet und bis auf 10—20 ccm abdestilliert. Beim freiwilligen Verdunsten der letzten Ätheranteile hinterbleibt eine zähe, rotbraune Flüssigkeit, die nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

Ein Teil dieser Substanz wird in Methanol gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer 1%igen methanolischen Dinitrophenylhydrazinhydrochloridlösung versetzt. Es fallen sofort rote

Nädelchen aus, die nach mehrmaligem Umlösen aus Pyridin und wenig Wasser einen Zersetzungspunkt von 287—289° zeigen.

Analysen-Ergebnisse:

5,261 mg Substanz	11,088 mg CO_2	1,936 mg H_2O	
5,083 „ „	10,698 mg CO_2	1,980 mg H_2O	
$C_{23}H_{20}O_8N_4$	Berechnet:	C = 57,48%	H = 4,20%
	Gefunden:	C = 57,50%	H = 4,12%
		C = 57,42%	H = 4,36%

Stickstoffbestimmung:

3,009 mg Substanz	0,314 ccm N	760 mm, 24°
$C_{23}H_{20}O_8N_4$	Berechnet:	N = 11,67%
	Gefunden:	N = 11,96%

Ein anderer Teil des Reaktionsproduktes wird in Eisessig gelöst und mit etwas Zinkstaub versetzt. Alsbald tritt Entfärbung ein. Die erst dunkelbraunrote Lösung ist nunmehr nur noch schwach gelb gefärbt. Beim Erwärmen tritt weitere Aufhellung ein. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung allmählich wieder dunkel.

Der Rest des Oxydationsproduktes wird mit 10 ccm Essigsäureanhydrid, 2,0 g entwässertem Natriumacetat und etwas Zinkstaub zwei Stunden lang bei gelindem Sieden erhalten. Es tritt sogleich Entfärbung ein. Das Reaktionsgemisch wird dann in 100 ccm Wasser gegossen und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 24stündigem Stehen hat sich ein fast farbloses Oel abgeschieden. Dieses wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen. Es ist nicht zur Kristallisation zu bringen.

Oxydation des Homopterokarpons mit Chromsäure in siedendem Eisessig ($C_{17}H_{12}O_6$).

0,5 g Homopterokarpon werden nach der von H. Leonhardt und E. Oechler[10]) angegebenen Methode durch Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins mit Chromsäure in Eisessig dargestellt.

0,5 g Homopterokarpin ($C_{17}H_{16}O_5$) werden in 10 ccm Eisessig gelöst. Zu der auf dem siedenden Wasserbad erwärmten

Lösung läßt man im Verlauf einer halben Stunde eine Lösung von 0,5 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig zutropfen. Dann wird 15 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die heiße dunkelgrüne Lösung wird in 50 ccm Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Der z. T. kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser, Äther und Alkohol ausgewaschen. Es hinterbleibt ein kristalliner Rückstand, der aus Eisessig in schönen leuchtend gelben, sublimierbaren Nadeln kristallisiert und bei 245 bis 247° unter Zersetzung schmilzt. Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht oder nur sehr schwer löslich. In der Hitze löst er sich schwer in Alkohol und Essigester, aus dem er ebenfalls in schönen Nadeln kristallisiert. Leichter löst er sich in Eisessig. Die Verbindung löst sich nicht in Laugen und Natriumkarbonatlösung, die Lösung in Schwefelsäure ist gelb gefärbt. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit etwas Zinkstaub und erwärmt gelinde, so tritt alsbald Entfärbung ein. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung nach einiger Zeit wieder gelb.

Analysen-Ergebnisse:

4,956 mg Substanz	11,650 mg CO_2	1,770 mg H_2O	
5,155 „ „	12,300 mg CO_2	1,810 mg H_2O	
$C_{17}H_{12}O_6$	Berechnet:	C = 65,36%	H = 3,87%
	Gefunden:	C = 65,18%	H = 4,06%
		C = 65,10%	H = 3,93%

Methoxylgruppenbestimmung:

4,126 mg Substanz	6,005 mg AgJ		
$C_{17}H_{12}O_6$ (für 2 Methoxylgruppen)	Berechnet:	19,86%	OCH_3
	Gefunden:	19,23%	OCH_3

Oxydation des l-Dihydrohomopterokarpins mit Chromsäure in siedendem Eisessig ($C_{17}H_{12}O_6$).

5,0 g l-Dihydrohomopterokarpin werden in 100 ccm Eisessig in der Wärme gelöst. Unter Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad wird zu der Lösung eine Lösung von 5,0 g Chromsäure in 5 ccm Wasser und 45 ccm Eisessig tropfenweise unter Umschwenken im Verlauf einer Stunde zugegeben. Dann wird 15 Mi-

nuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die heiße dunkelgrüne Lösung wird in einen Liter Wasser gegossen. Nach 24stündigem Stehen wird der z. T. kristalline, gelbbraune Niederschlag abgesaugt und mit Wasser, mit Äther und schließlich mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Umlösen aus Eisessig zeigt die erhaltene Verbindung keine Schmelzpunktsdepression mit dem bei der Oxydation des Homopterokarpons erhaltenen Körper ($C_{17}H_{12}O_6$).

Der Verlauf der Reaktion ist trotz strenger Einhaltung der angegebenen Bedingungen nicht immer der gleiche. Bei den meisten Ansätzen wird nach dem Auswaschen schon ein völlig kristallines Produkt erhalten, das dieselben Eigenschaften zeigt, wie sie der im vorhergehenden Versuch näher beschriebene Körper aufweist. In anderen Fällen erhält man ein mehr braun gefärbtes Produkt, das selbst nach dem Auswaschen mit heißem Alkohol beim Umlösen aus Eisessig nicht zu der beschriebenen Verbindung führt. Dann wird die Lösung in Eisessig im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit kalter Natriumkarbonatlösung behandelt. Das dabei Ungelöste wird abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Beim Umlösen des noch verbleibenden Rückstandes aus Eisessig wird dann die beschriebene Verbindung $C_{17}H_{12}O_6$, wenn auch in weit geringerer Ausbeute, erhalten.

Reduzierende Acetylierung der Verbindung $C_{17}H_{12}O_6$ ($C_{21}H_{18}O_8$).

0,1 g des Körpers $C_{17}H_{12}O_6$ werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid, 1,0 g Natriumacetat (entwässert) und einer Messerspitze Zinkstaub zwei Stunden lang bei gelindem Sieden erhalten. Es tritt sofort Entfärbung ein. Das Reaktionsgemisch wird in 50 ccm siedendes Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich fiederartig angeordnete farblose Kristallnadeln aus, die abgesaugt und aus Eisessig umgelöst werden. Der Schmelzpunkt der aus Eisessig in farblosen Blättchen kristallisierenden Verbindung liegt bei 200—201°. Der Körper ist in Äther und Petroläther unlöslich. In Aceton, Alkohol und Essigester löst er sich schwer, leichter in Eisessig. In Laugen und in Natriumkarbonatlösung tritt keine Lösung ein.

Analysen-Ergebnisse:

4,853 mg Substanz	11,355 mg CO_2	2,050 mg H_2O	
5,074 „ „	11,855 mg CO_2	2,160 mg H_2O	
$C_{21}H_{18}O_8$	Berechnet:	C = 63,29%	H = 4,68%
	Gefunden:	C = 63,80%	H = 4,73%
		C = 63,75%	H = 4,76%

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,409 mg Substanz	in 4,413 mg Kampfer	$\triangle$ = 8,7°	
2,333 „ „	in 3,010 mg Kampfer	$\triangle$ = 7,0°	
$C_{21}H_{18}O_8$	Berechnet:	398	
	Gefunden:	425	
		443	

Oxydation des Homopterokarpins mit Chromsäure in siedendem Eisessig ($C_{17}H_{12}O_6$).

Nach dem in allen Einzelheiten gleichen, bei der Chromsäureoxydation des Homopterokarpons genau beschriebenen Verfahren wird der Oxydationsversuch mit dem Homopterokarpin selbst ausgeführt. Auch hier sind die geschilderten Schwierigkeiten vorhanden. Der schließlich erhaltene, aus Eisessig in gelben Nädelchen kristallisierende Körper zeigt mit der bei der Oxydation des Homopterokarpons und l-Dihydrohomopterokarpins erhaltenen Verbindung $C_{17}H_{12}O_6$ keine Schmelzpunktsdepression. Auch in dem ganzen sonstigen Verhalten zeigen die Verbindungen völlige Übereinstimmung.

Analysen-Ergebnisse:

5,269 mg Substanz	12,545 mg CO_2	1,870 mg H_2O	
5,027 „ „	11,980 mg CO_2	1,710 mg H_2O	
$C_{17}H_{12}O_6$	Berechnet:	C = 65,36%	H = 3,87%
	Gefunden:	C = 65,19%	H = 3,99%
		C = 65,18%	H = 3,82%

Lebenslauf

Am 18. Juni 1908 wurde ich als der Sohn des Kaufmanns Johann Heinrich Fay und seiner Ehefrau Eleonore geb. Roth in Frankfurt a. M. geboren. Im Frühjahr 1915 trat ich in die Vorschule des Realgymnasiums Musterschule in Frankfurt a. M. ein und bestand im April 1927 dortselbst die Reifeprüfung. Dann studierte ich ein Semester in Freiburg i/Br. und ein weiteres in Frankfurt a. M. Naturwissenschaften. Im April 1928 trat ich in die Grüneburg-Apotheke in Frankfurt a. M. als Praktikant ein. Das Ende meiner Praktikantenzeit verbrachte ich in der Apotheke in Langendiebach b/Hanau/M. und bestand im Frühjahr 1930 das pharmazeutische Vorexamen in Kassel. Dann war ich ein Jahr in der Dornbusch-Apotheke in Frankfurt/M. als Assistent tätig. Im Frühjahr 1931 begann ich das pharmazeutische Studium in Frankfurt a. M. und bestand im Mai 1933 dort das pharmazeutische Staatsexamen. Dann beschäftigte ich mich ein Semester mit organisch-präparativen Arbeiten. Vom 1. August 1933 bis 1. Dezember 1933 war ich bei der Firma E. Merck in Darmstadt aushilfsweise im Kontroll-Laboratorium tätig. Seit Januar 1934 beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Arbeit. Am 1. März 1934 wurde ich am Pharmazeutischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. als Hilfsassistent und am 1. Juni 1935 als außerplanmäßiger Assistent angestellt.

Karl Fay.

Meine akademischen Lehrer waren:

Bonhöffer, Dieterle, Firbas, Girndt, Hefter, Külz, Laibach, Laubender, Lautenschläger, Magnus, Meißner, Miehe, Overbeck, Staudinger, Wachsmuth.